




# Photopolymerisable composition and photopolymerisable recording material produced therefrom

## BEST AVAILABLE COPY

**Patent number:** DE4027301  
**Publication date:** 1992-03-05  
**Inventor:** GEISSLER ULRICH DR [DE]; FROMMELD HANS-DIETER DR [DE]; RUCKERT HANS DR [DE]  
**Applicant:** HOECHST AG [DE]  
**Classification:**  
 - international: C08F2/50; G03F7/031; G03F7/09  
 - european: G03F7/031  
**Application number:** DE19904027301 19900829  
**Priority number(s):** DE19904027301 19900829

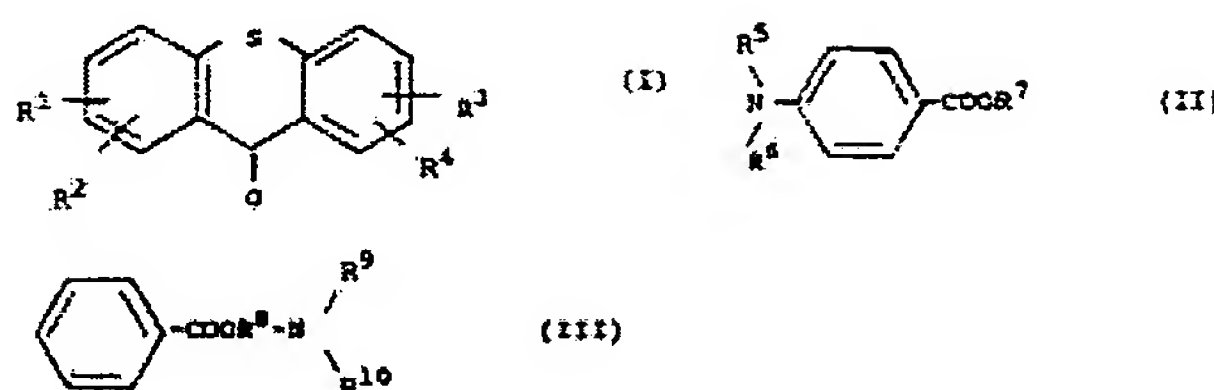
Also published as:

 EP0474009 (A1)  
 JP6067427 (A)  
 EP0474009 (B1)

Abstract not available for DE4027301

Abstract of corresponding document: **EP0474009**

A photopolymerisable composition is described which contains a polymeric binder, a free-radical-polymerisable compound having at least one terminal ethylenic double bond and a photoinitiator combination consisting of an N-heterocyclic compound, a thioxanthone derivative of the formula I and a dialkylamino compound of one of the formulae II or III in which R<1>, R<2>, denote hydrogen or halogen atoms or R<3> and R<4> denote alkyl, alkoxy, carboxyl, alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl groups, R<5>, R<6>, R<9> and R<10> denote alkyl groups, R<7> denotes an alkyl or alkoxyalkyl group and R<8> denotes an alkylene group. The mixture is highly photosensitive and produces photoresist templates with vertical edges.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 40 27 301 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**G 03 F 7/031**  
G 03 F 7/09  
C 08 F 2/50  
// C08F 20/20,20/28,  
20/36,G03F 7/032,  
7/033,C07D 335/16,  
227/00,241/40

②① Aktenzeichen: P 40 27 301.6  
②② Anmeldetag: 29. 8. 90  
②③ Offenlegungstag: 5. 3. 92

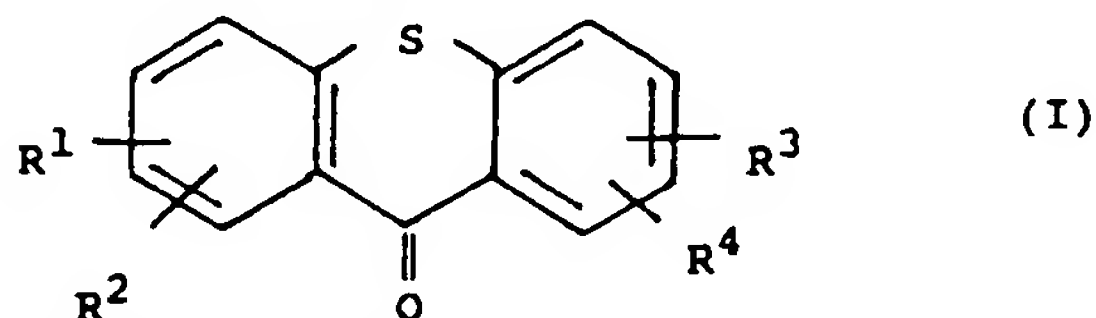
DE 40 27 301 A 1

⑦① Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

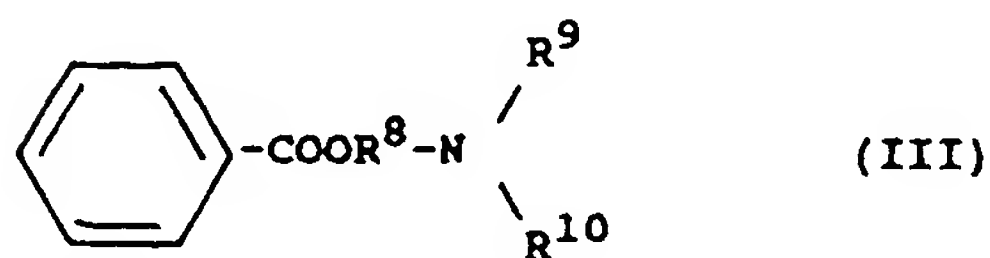
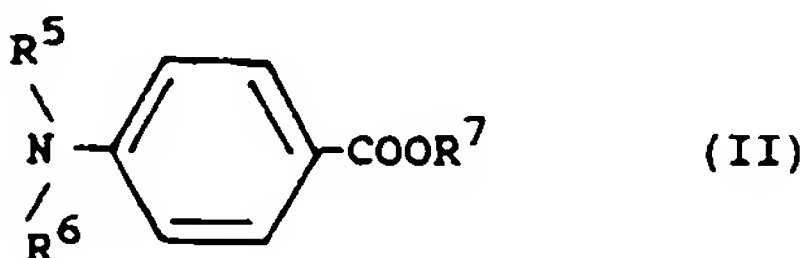
⑦② Erfinder:  
Geißler, Ulrich, Dr., 6203 Hochheim, DE; Frommeld,  
Hans-Dieter, Dr.; Ruckert, Hans, Dr., 6200  
Wiesbaden, DE

⑤④ Photopolymerisierbares Gemisch und daraus hergestelltes photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial

⑤⑦ Es wird ein photopolymerisierbares Gemisch beschrieben, das ein polymeres Bindemittel, eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer endständigen ethylenischen Doppelbindung und eine Photoinitiatorkombination aus einer N-heterocyclischen Verbindung, einem Thioxanthonderivat der Formel I



und einer Dialkylaminoverbindung einer der Formeln II oder III



enthält, worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoff- oder Halogenatome oder Alkyl-, Alkoxy-, Carboxyl-, Alkoxy-carbonyl- oder Aryloxy-carbonylgruppen  
R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> Alkylgruppen  
R<sup>7</sup> eine Alkyl- oder Alkoxyalkylgruppe und  
R<sup>8</sup> eine Alkylengruppe  
bedeuten. Das Gemisch ist hochlichtempfindlich und ergibt Photoresistschablonen mit senkrechten Flanken.

DE 40 27 301 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein photopolymerisierbares Gemisch, das als wesentliche Bestandteile ein polymeres Bindemittel, eine ethylenisch ungesättigte radikalisch polymerisierbare Verbindung und einen Photoinitiator enthält. Sie betrifft ferner ein photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial aus einem Schichtträger und einer photopolymerisierbaren Schicht, die aus dem vorstehend genannten Gemisch besteht. Gemische und Materialien dieser Art dienen zur Herstellung von Druckplatten, Reliefbildern und Photoresists.

Aus der Patentliteratur ist eine große Anzahl an Photoinitiatoren bekannt. Beispiele sind Benzophenon, 4,4'-Bis-dialkylamino-benzophenone, Anthrachinone, Thioxanthonderivate, Benzoin, Benzoinether, 2,4,5-Triaryl-imidazolyldimere, Acridin-, Phenazin-, Chinolinderivate oder Trichlormethylverbindungen, insbesondere Trichlormethyl-s-triazine.

Auch Kombinationen aus zwei oder mehreren Arten von Photoinitiatoren sind beschrieben, z. B. Kombinationen von 4,4'-Bis-dialkylamino-benzophenon mit Benzophenon oder anderen Verbindungen, Kombinationen von Benzoylmethylen-N-alkyl-naphthothiazolin und Trihalogenmethyltriazinen, Kombinationen aus einem 2,4,5-Triaryl-imidazolyldimeren und einem p-Aminophenylketon, Kombinationen von Dimethylthioxanthon und 4-Dialkylamino-benzoesäureestern (JP-A 82/23 602), Kombinationen von N-heterocyclischen Verbindungen, besonders Acridinverbindungen, mit Trichlormethylgruppen enthaltenden Verbindungen (EP-A 2 43 784) und Kombinationen aus diesen zwei Komponenten und photoreduzierbaren Farbstoffen (EP-A 2 87 817).

In der DE-A 35 03 113 werden Acylhalogenacetamiderivate sowie Gemische dieser Photoinitiatoren mit 4,4'-Bis-dialkylamino-benzophenonen, Benzophenonderivaten oder cyclischen Ketonen beschrieben. Gegenstand der US-A 36 61 588 sind Photoinitiatormischungen, bestehend aus einem p-Aminophenylketon und einer aktiven Methylen- oder Aminoverbindung. In der DE-A 26 10 842 wird ein Gemisch aus N-Phenylacridon und Trihalogenmethylverbindungen beschrieben.

Auch ternäre Photoinitiatorsysteme sind bekannt, so z. B. ein Gemisch aus einem 4,4'-Bis-dialkylamino-benzophenon, einem Benzophenonderivat und einer Verbindung mit einer Trihalogenmethylgruppe (DE-A 33 39 228).

Ein wichtiges Anwendungsgebiet solcher Gemische ist die Herstellung von Trockenresistmaterialien. Da hierbei Photoresistschichten einer Dicke in der Größenordnung von 10 bis 100 µm eingesetzt werden, kommt es darauf an, daß die Flanken der entwickelten Resistlinien möglichst senkrecht verlaufen, damit die auf dem Substrat, z. B. der Leiterplatte, abgedeckte Linie auch möglichst genau der Vorlage entspricht. An Trockenresists werden daher insbesondere drei Anforderungen gestellt:

1. Hohe Lichtempfindlichkeit,
2. Hohe Auflösung,
3. Senkrechte Flankenform.

Mit den bekannten Photoinitiatorkombinationen konnte zwar die Lichtempfindlichkeit wesentlich gesteigert werden, jedoch gelang es bisher nicht, zugleich die beiden anderen Eigenschaften zu verbessern. In der Regel bedingt eine hohe Lichtempfindlichkeit eine positive Flankenstruktur, d. h. es entsteht eine Resistlinie, die an der Basis breiter ist als an der Oberkante. Eine positive oder negative Flankenform hat wiederum eine schlechtere Auflösung zur Folge.

Aufgabe der Erfindung war es, ein photopolymerisierbares Gemisch vorzuschlagen, das den drei vorstehend genannten Anforderungen gerecht wird.

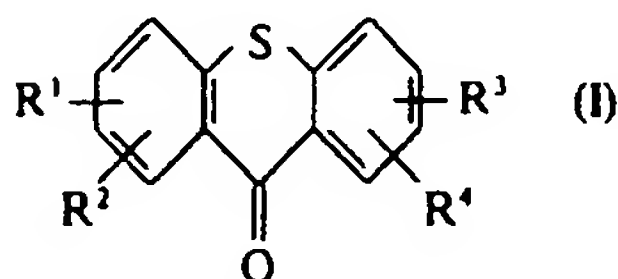
Gegenstand der Erfindung ist ein photopolymerisierbares Gemisch, das als wesentliche Bestandteile

- a) ein polymeres Bindemittel,
- b) eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer endständigen ethylenischen Doppelbindung und
- c) eine N-heterocyclische Verbindung als Photoinitiator

enthält.

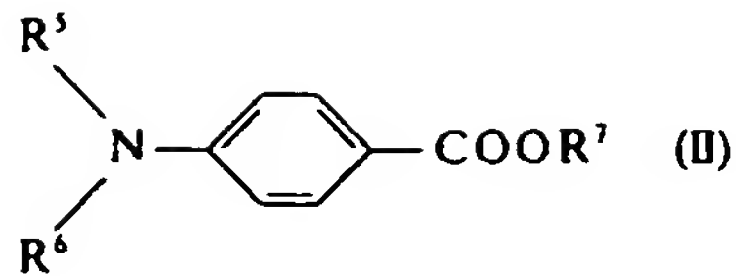
Das erfindungsgemäße Gemisch ist dadurch gekennzeichnet, daß es als weitere Photoinitiator-Komponenten

- d) ein Thioxanthonderivat der Formel I

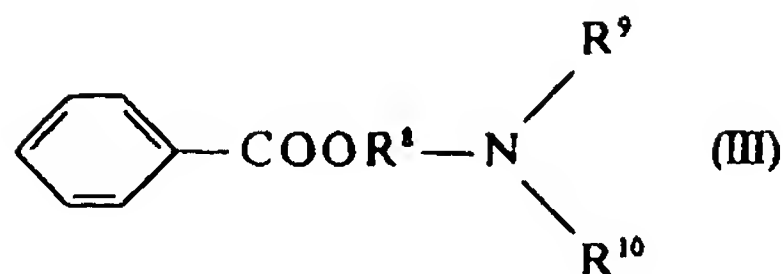


und

- e) eine Dialkylaminoverbindung einer der Formeln II oder III



5



10

enthält, worin

15

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Wasserstoff- oder Halogenatome oder Alkyl-, Alkoxy-, Carboxyl-, Alkoxycarbonyl- oder Aryloxycarbonylgruppen,  
 R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> Alkylgruppen,  
 R<sup>7</sup> eine Alkyl- oder Alkoxyalkylgruppe und  
 R<sup>8</sup> eine Alkylengruppe

20

bedeuten.

Erfindungsgemäß wird ferner ein photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und einer photopolymerisierbaren Schicht vorgeschlagen, die als wesentliche Bestandteile

25

- a) ein polymeres Bindemittel,
- b) eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer endständigen ethylenischen Doppelbindung und
- c) eine N-heterocyclische Verbindung als Photoinitiator

30

enthält.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht als weitere Photoinitiator-Komponenten die vorstehend genannten Verbindungen (d) und (e) enthält.

35

Die Thioxanthane der Formel I sind vorzugsweise Verbindungen, in denen mindestens zwei der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup>, vorzugsweise drei dieser Reste Wasserstoffatome sind. Wenn diese Reste Alkyl- oder Alkoxyreste sind oder enthalten, können diese im allgemeinen 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten. Als Aryloxycarbonylgruppen werden Phenyloxycarbonylgruppen bevorzugt, die ggf. durch Halogenatome oder C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-Alkylgruppen substituiert sind. Als Halogenatome werden Chlor- und Bromatome bevorzugt.

40

In den Dialkylaminoverbindungen der Formeln II und III sind R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> Alkylgruppen mit im allgemeinen 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. R<sup>7</sup> ist im allgemeinen eine Alkylgruppe mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3, oder eine Alkoxyalkylgruppe mit 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatomen. R<sup>8</sup> hat im allgemeinen 2 bis 6 Kohlenstoffatome.

Bevorzugt werden Verbindungen der Formel I mit R<sup>1</sup> = Alkyl und R<sup>2</sup> bis R<sup>4</sup> = Wasserstoff und als Coinitiatoren Verbindungen der Formel II.

45

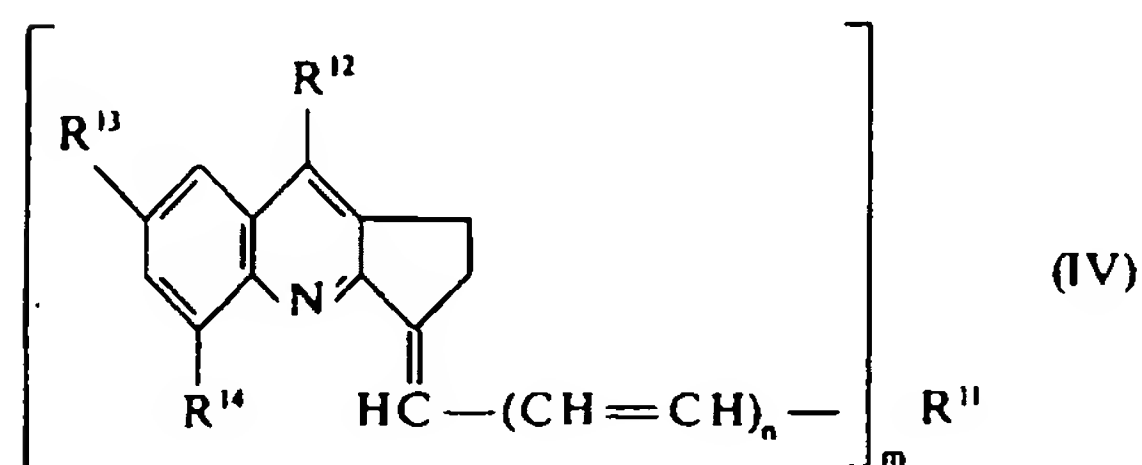
Beispiele für bevorzugte N-heterocyclische Verbindungen sind in der DE-A 20 27 467 beschrieben. Es handelt sich hierbei um Verbindungen vom Acridin- oder Phenazintyp, die in einem der äußeren aromatischen Ringe ein weiteres Stickstoffatom als Heteroatom und an diesen Ringen bis zu zwei anellierte Benzolringe enthalten können und die ferner bis zu drei Substituenten tragen können, die gleich oder verschieden sind und H, Halogen, Alkyl-, Alkoxy-, Aryl-, Aryloxy-, Amino-, Acylamino- oder Aralkenylreste sind.

50

Als weitere N-heterocyclische Verbindungen sind Chinoxaline und Chinazoline zu nennen, wie sie in der DE-A 20 39 861 beschrieben sind. Ebenso sind die in der EP-A 3 74 704 beschriebenen substituierten Acridine geeignet.

Weitere Beispiele sind in der EP-A 2 20 589 beschrieben. Es handelt sich dabei um Chinoline, insbesondere 2,3-Dihydro-1H-cyclopenta[b]chinoline der allgemeinen Formel IV

55



60

65

worin

R<sup>11</sup> ein substituierter oder unsubstituierter m-wertiger carbo- oder heterocyclischer aromatischer Rest,  
 R<sup>12</sup> ein Wasserstoffatom, ein Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Aralkenylrest ist,  
 R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff- oder Halogenatome, Alkyl- oder Alkoxyreste  
 bedeuten,

n 0 oder 1 und  
 m 1 oder 2 ist.

Auch 2-(Aryl-vinyl)- und 2-(4-Aryl-butadienyl)chinoline, wie sie in der EP-A 11 786 beschrieben sind, sind als N-Heterocyclen geeignet.

Beispiele für N-heterocyclische Verbindungen sind:

9-Phenylacridin, 0-(p-Tolyl)-acridin, 9-(4-Methoxyphenyl)-acridin, 9-(4-Hydroxyphenyl)-acridin, 9-Acetylamino-  
 acridin, Benz[a]phenazin, 9-Methyl-benz[a]phenazin, 9,10-Dimethyl-benz[a]phenazin, 9-Methyl-benz[a]phena-  
 zin, 10-Methyl-benz[a]phenazin, 9-Methoxy-benz[a]phenazin, 10-Methoxy-benz[a]phenazin, Dibenz[a,c]phena-  
 zin, 11-Methoxy-dibenz[a,c]phenazin, Dibenz[a,j]phenazin, davon insbesondere 9-Phenylacridin, 9-(p-Tolyl)-acri-  
 din, Benz[a]phenazin und 9-Methyl-benz[a]phenazin, Chinoxalinderivate, z. B. 6,4',4''-Trimethoxy-2,3-diphenyl-  
 chinoxalin, 4',4''-Dimethoxy-2,3-diphenyl-5-azachinoxalin, Chinazolinderivate, 2-Styrylchinolin, Cinnamyliden-  
 chinaldin und 3-(o-Chlor-benzyliden)-9-phenyl-2,3-dihydro-1H-cyclopenta[b]chinolin.

Die N-heterocyclische Verbindung wird in einer Menge von 0,01 bis 3,0, vorzugsweise 0,05 bis 1,0 Gew.-%  
 eingesetzt.

Die Menge an Thioxanthon und Dialkylaminoverbindung beträgt je 0,1 bis 4,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 2,0  
 Gew.-%. Dabei werden im allgemeinen 0,3 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gewichtsteile Thioxanthon je Gewichts-  
 teil Dialkylaminoverbindung eingesetzt.

Das Mengenverhältnis von Thioxanthon + Dialkylaminoverbindung zu N-heterocyclischer Verbindung liegt  
 im allgemeinen im Bereich von 1 : 1 bis 20 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 15 : 1.

Die erfindungsgemäßen Gemische enthalten polymerisierbare Verbindungen mit mindestens einer, vorzugs-  
 weise mindestens zwei endständigen ethylenischen Doppelbindungen. Als polymerisierbare Verbindungen wer-  
 den im allgemeinen Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit mehrwertigen, vorzugsweise primären, Alkoholen  
 verwendet. Beispiele für geeignete mehrwertige Alkohole sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4,  
 Butandiol-1,3, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylen- oder Polypropylenglykole mit Molekulargewich-  
 ten von 200 bis 1000, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolethan und -propan, Pentaerythrit, Bisphenol-A-Der-  
 ivate sowie Umsetzungsprodukte dieser Verbindungen mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Mit Vorteil  
 werden auch Urethangruppen enthaltende Bisacrylate und Bismethacrylate eingesetzt, die durch Umsetzung  
 von 1 mol eines Diisocyanats mit 2 mol Hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat erhalten werden. Das Diisocya-  
 nat kann auch ein oligomeres, durch Umsetzen eines Diols mit einem molaren Überschuß an monomerem  
 Diisocyanat erhaltenes Produkt sein. Derartige und ähnliche Urethangruppen enthaltende Monomere sind in  
 den DE-A 20 64 079, 28 22 190, 30 48 502 und 35 40 480 beschrieben.

Der Mengenanteil der Schicht an Monomeren beträgt im allgemeinen etwa 10 bis 75, vorzugsweise 20 bis  
 60 Gew.-%.

Als Bindemittel kann eine Vielzahl löslicher organischer Polymerisate Einsatz finden. Als Beispiele seien  
 genannt: Polyamide, Polyvinylester, Polyvinylacetate, Polyvinylether, Epoxidharze, Polyacrylsäureester, Poly-  
 methacrylsäureester, Polyester, Alkydharze, Polyacrylamid, Polyvinylalkohol, Polyethylenoxid, Polydimethyl-  
 acrylamid, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylmethylformamid, Polyvinylmethylacetamid sowie Mischpolymerisate  
 der Monomeren, die die aufgezählten Homopolymerisate bilden.

Ferner kommen als Bindemittel Naturstoffe oder umgewandelte Naturstoffe in Betracht, z. B. Gelatine und  
 Celluloseether.

Mit besonderem Vorteil werden Bindemittel verwendet, die wasserunlöslich, aber in wäßrig-alkalischen  
 Lösungen löslich oder mindestens quellbar sind, da sich Schichten mit solchen Bindemitteln mit den bevorzugten  
 wäßrig-alkalischen Entwicklern entwickeln lassen. Derartige Bindemittel können z. B. die folgenden Gruppen  
 enthalten: -COOH, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H; -SO<sub>2</sub>NH-, -SO<sub>2</sub>-NH-SO<sub>2</sub>- und -SO<sub>2</sub>-NH-CO-.

Als Beispiele hierfür seien genannt: Maleinatharze, Polymerisate aus N-(p-Tolyl-sulfonyl)-carbaminsäure-  
 β-methacryloyloxy-ethylester und Mischpolymerisate dieser und ähnlicher Monomeren mit anderen Monome-  
 ren sowie Vinylacetat/Crotonsäure- und Styrol/Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisate. Alkylmethacrylat/  
 Methacrylsäure-Mischpolymerisate und Mischpolymerisate aus Methacrylsäure, höheren Alkylmethacrylaten  
 und Methylmethacrylat und/oder Styrol, Acrylnitril u. a., wie sie in den DE-A 20 64 080, 23 63 806 oder 34 27 519  
 beschrieben sind, werden bevorzugt. Mit Erfolg können auch die in der DE-A 38 05 706 beschriebenen Bindemit-  
 tel auf Basis einer α,β-ungesättigten Carbonsäure, eines Methacrylats, eines Acrylats und einer Verbindung mit  
 einem aroamtischen Substituenten eingesetzt werden.

Das Gemisch kann als übliche weitere Bestandteile Polymerisationsinhibitoren, sonstige Stabilisatoren, Was-  
 serstoffdonatoren, Lichtempfindlichkeitsregler, Farbstoffe, Leukofarbstoffe, Photooxydationsmittel, z. B. Tri-  
 brommethylphenylsulfon, Pigmente, Weichmacher und thermisch aktivierbare Vernetzungsmittel enthalten.

Als aktinische Strahlung, gegenüber der das erfindungsgemäße Gemisch empfindlich ist, kommt jede elektro-  
 magnetische Strahlung in Betracht, deren Energie zur Auslösung einer Polymerisation ausreicht. Geeignet sind  
 insbesondere sichtbares und ultraviolettes Licht, Röntgen- und Elektronenstrahlung. Auch Laserstrahlung im  
 sichtbaren und UV-Bereich kann verwendet werden. Bevorzugt wird kurzwelliges sichtbares und nahes UV-  
 Licht.

Als Schichtträger für mit dem erfindungsgemäßen Gemisch hergestellte Aufzeichnungsmaterialien sind bei-  
 spielsweise Aluminium, Stahl, Zink, Kupfer, Siebe oder Kunststoffolien, z. B. aus Polyethylenterephthalat, geeig-  
 net. Die Trägoberfläche kann chemisch oder mechanisch vorbehandelt werden, um die Haftung der Schicht  
 richtig einzustellen.

Das erfindungsgemäße Gemisch findet bevorzugt Anwendung als trocken übertragbares Photoresistmaterial. Dazu kann es in bekannter Weise als vorgefertigte, übertragbare Trockenresistfolie auf das zu bearbeitende Werkstück, z. B. auf Leiterplatten-Basismaterial, aufgebracht werden. Im allgemeinen wird zur Herstellung des Trockenresistmaterials eine Lösung des Gemisches in einem Lösemittel auf einen geeigneten Schichtträger, z. B. eine Polyesterfolie, aufgebracht und getrocknet. Die Schichtdicke der Resistschicht kann etwa 10 bis 80, vorzugsweise 20 bis 60 µm betragen. Die freie Oberfläche der Schicht wird vorzugsweise mit einer Deckfolie, z. B. aus Polyethylen oder Polypropylen, abgedeckt. Das fertige Laminat kann als Großrolle gespeichert und bei Bedarf zu Resistrollen beliebiger Breite zerschnitten werden.

Die Folien lassen sich mit in der Trockenresisttechnik üblichen Geräten verarbeiten. In einer handelsüblichen Laminiervorrichtung wird die Deckfolie abgezogen und die Photoresistschicht auf gebohrtes, verkupfertes Basismaterial laminiert. Die so präparierte Platte wird dann durch eine Vorlage belichtet und nach Abziehen der Trägerfolie in bekannter Weise entwickelt.

Als Entwickler sind organische Lösemittel, z. B. Trichlorethan, oder wäßrige, vorzugsweise wäßrig-alkalische Lösungen, z. B. von Alkaliphosphaten, -carbonaten oder -silikaten, geeignet, denen gegebenenfalls kleine Mengen an mit Wasser mischbaren, organischen Lösemitteln oder an Netzmitteln zugesetzt werden können.

Die erfindungsgemäßen Gemische lassen sich für die verschiedensten Anwendungsgebiete einsetzen. Mit besonderem Vorteil werden sie in Form eines Trockenresistfilms zur Herstellung von Reservagen, d. h. Ätzschutzschichten oder Galvanoreserven, auf metallischen Trägern, z. B. Kupfer, verwendet.

Bei Einsatz der erfindungsgemäßen Photoinitiatorkombination erhält man Photoresistschichten mit hoher Lichtempfindlichkeit, einem hervorragenden Auflösungsvermögen und senkrechten Resistflanken unabhängig von der Filmvorlage (positiv oder negativ). Wenn die N-heterocyclische Verbindung allein als Photoinitiator eingesetzt wird, werden eine reduzierte Auflösung und positive Resistflanken erhalten, was insbesondere für Galvanoanwendungen von Nachteil ist. Das Thioxanthon/Amin-Gemisch allein ergibt eine geringere Lichtempfindlichkeit mit ungenügender Durchhärtung des Resistsockels. Bei Einsatz einer Positivvorlage (Galvanoanwendung) werden dabei positive, bei Einsatz einer Negativvorlage (Ätzanwendung) negative Flanken ausgebildet. Beides ist für den praktischen Einsatz von Nachteil.

Die folgenden Beispiele erläutern bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung. Mengenverhältnisse und Prozentzahlen sind in Gewichtseinheiten zu verstehen, wenn nichts anderes angegeben ist. Die Mengen an Bestandteilen sind in der Regel in Gewichtsteilen (Gt) angegeben. Das Zeichen (V) hinter einer Beispielsvariante gibt an, daß es sich um ein Vergleichsbeispiel handelt.

#### Beispiel 1

In Stammlösungen aus je

21 Gt eines Polymerisats aus Methacrylsäure, Acrylsäure, Methylmethacrylat, Butylacrylat und Styrol (16 : 5 : 42 : 27 : 10), zugesetzt als 50%ige Lösung (42 Gt) in Ethanol/Butanon 1 : 1,

9 Gt Polyethylenglykol-400-dimethacrylat,

0,45 Gt Leukokristallviolett,

0,012 Gt Viktoriareinblau FGA (C. I. 42598) und

0,03 Gt Tribrommethylphenylsulfon in

27 Gt Butanon und

22 Gt Ethanol

wurden als Photoinitiatoren

A (V) 0,06 Gt 9-Phenylacridin,

B (V) 0,24 Gt Isopropylthioxanthon und

0,30 Gt 4-Dimethylamino-benzoesäureethylester oder

C 0,06 Gt 9-Phenylacridin,

0,24 Gt Isopropylthioxanthon und

0,30 Gt 4-Dimethylamino-benzoesäureethylester

gelöst.

Die Lösungen wurden auf biaxial verstreckte und thermofixierte Polyethylenterephthalatfolien von 25 µm Stärke so aufgeschleudert, daß nach dem Trocknen bei 100°C jeweils ein Schichtgewicht von 45 g/m<sup>2</sup> erhalten wurde.

Die so hergestellten Trockenresistfolien wurden mit einer handelsüblichen Laminiervorrichtung bei 115°C auf mit 35 µm starker Kupferfolie kaschierte Phenolharz-Schichtstoffplatten laminiert. Anschließend wurde durch die unten beschriebenen Belichtungsvorlagen 1 bzw. 2 mit einer 5-kW-Metallhalogenidlampe in einem Vakuumkopierrahmen 5 s, durch die Belichtungsvorlage 3 8 s belichtet und dann mit 1%iger Sodalösung entwickelt.

Belichtungsvorlage 1

	dunkel transparent	47 µm 300 µm	(Linien) (Abstände)
5	Breite des freigelegten Kanals (Oberkante/Unterkante)		
	A (V)	—	nicht aufgelöst
10	B (V)	71/58 µm	positive Resistflanken keine 1 : 1 Wiedergabe Resistabhebung
	C	47/47 µm	senkrechte Resistflanken 1 : 1 Wiedergabe

Belichtungsvorlage 2

	dunkel transparent	300 µm 46 µm	
20	Breite der Resistlinie (Oberkante/Unterkante)		
	A (V)	46/50 µm	positive Resistflanken
25	B (V)	34/31 µm	negative Resistflanken keine 1 : 1 Wiedergabe Resistabhebung
	C	45/45 µm	senkrechte Resistflanken 1 : 1 Wiedergabe

Belichtungsvorlage 3

	dunkel transparent	71 µm 300 µm	
35	Kanal (Oberkante/Unterkante)		
	A (V)	—	nicht aufgelöst
40	B (V)	85/76 µm	positive Resistflanken keine 1 : 1 Wiedergabe
	C	69/69 µm	senkrechte Resistflanken 1 : 1 Wiedergabe

Die beiliegenden Bilder (Fig. 1) zeigen mikroskopische Aufnahmen von Querschnitten durch die entsprechenden Resistmuster.

Beispiel 2

Zu Stammlösungen aus je

20 Gt des in Beispiel 1 angegebenen Polymeren, zugesetzt als 50%ige Lösung (40 Gt) in Ethanol/Butanol 1 : 1,  
4 Gt Trimethylolpropantriacylat,  
4 Gt des Diurethans aus 2 mol Hydroxyethylmethacrylat und 1 mol 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat,  
2 Gt des Umsetzungsprodukts aus 1 mol Hydroxyethylmethacrylat, 5 mol Ethylenoxid und 1 mol Butylisocyanat,  
0,45 Gt Leukokristallviolett,  
0,012 Gt Viktoriareinblau FGA und  
0,03 Gt Tribrommethylphenylsulfon in  
26 Gt Butanon und  
13 Gt Ethanol

wurden als Photoinitiatoren

- A (V) 0,06 Gt 9-(4-Methoxy-phenyl)-acridin,  
 B (V) 0,24 Gt Isopropylthioxanthon und  
 0,30 Gt 4-Dimethylamino-benzoesäureethylester oder  
 C 0,06 Gt 9-(4-Methoxy-phenyl)-acridin,  
 0,24 Gt Isopropylthioxanthon und  
 0,30 Gt 4-Dimethylamino-benzoesäureethylester

zugesetzt.  
 Durch Aufschleudern wurden wie in Beispiel 1 beschriebenen Trockenresistschichten hergestellt. Es wurde laminiert, 9 s durch die unten beschriebenen Belichtungsvorlagen 4, 5 und 6 belichtet und in 1%iger Sodalösung entwickelt.

Belichtungsvorlage 4			15
dunkel	43 µm		
transparent	300 µm		
Kanal (Oberkante/Unterkante)			20
A (V)	—	nicht aufgelöst	
B (V)	54/40 µm	positive Resistflanken keine 1 : 1 Wiedergabe	
C	44/42 µm	senkrechte Resistflanken 1 : 1 Wiedergabe	25

Belichtungsvorlage 5			30
dunkel	56 µm		
transparent	300 µm		
Kanal (Oberkante/Unterkante)			35
A (V)	58/42 µm	positive Resistflanken keine 1 : 1 Wiedergabe	
B (V)	70/61 µm	wie A	
C	56/54 µm	senkrechte Resistflanken 1 : 1 Wiedergabe	40

Belichtungsvorlage 6			45
dunkel	65 µm		
transparent	300 µm		
Kanal (Oberkante/Unterkante)			50
A (V)	65/45	positive Resistflanken keine 1 : 1 Wiedergabe	
B (V)	77/69 µm	wie A	
C	66/64 µm	senkrechte Resistflanken 1 : 1 Wiedergabe	55

Phenylacridin führt zu einer schlechteren Auflösung, verbunden mit der Ausbildung stark positiver Resistflanken und abgerundeten Resistflanken. Das Thioxanthon/Amin-Gemisch ergibt eine reduzierte Lichtempfindlichkeit und keine 1 : 1 Wiedergabe der Strukturen. Außerdem ist die Resistflankenform positiv, insbesondere bei feinen Strukturen. Schnittbilder der Muster sind in Fig. 2 wiedergegeben.

### Beispiel 3

Vier Stammlösungen aus je

54 Gt eines Polymerisats aus Methacrylsäure, Methylmethacrylat und Hexylmethacrylat (35 : 5 : 60),  
 16 Gt des Diurethans aus 2 mol Hydroxyethylmethacrylat und 1 mol 2,2,4-Trimethyl-hexamethylendiisocyanat,

30 Gt Polyethylenglykol-400-dimethacrylat,  
 0,1 Gt 1,4-Bis-(4-tert.butoxy-phenylamino)-5,8-dihydroxyanthrachinon und  
 0,05 Gt Samaronmarineblau HR (CI Disperse Blue 290) in  
 110 Gt Butanon und  
 5 110 Gt Ethanol

wurden

A (V) 0,5 Gt 9-Methylbenz[a]phenazin,

10 B 0,5 Gt 9-Methylbenz[a]phenazin,  
 0,5 Gt Isopropylthioxanthon und  
 0,5 Gt 4-Dimethylamino-benzoesäurebutylester,

C (V) 0,5 Gt 2,3-Bis(p-methoxyphenyl)-6-methoxychinoxalin,

15 D 0,5 Gt 2,3-Bis(p-methoxyphenyl)-6-methoxychinoxalin  
 0,5 Gt Isopropylthioxanthon und  
 0,5 Gt 4-Dimethylamino-benzoesäurebutylester

20 als Photoinitiatoren zugesetzt.

Die Lösungen wurden wie im Beispiel 1 beschrieben auf Polyethylenterephthalatfolie aufgebracht und getrocknet.

Die Folien wurden ebenso auf mit Kupferfolie kaschierte Phenolharz-Schichtstoffplatten laminiert und anschließend unter einer Vorlage, die aus einem Linienmuster mit 50 µm breiten schwarzen Linien und 50 µm  
 25 breiten Zwischenräumen sowie einem Graustufenkeil bestand, so belichtet, daß nach dem Entwickeln mit 1%iger Sodalösung (30°C—45 Sekunden Sprühen) der Resist unter der Stufe 8 (optische Dichte 1,18) noch ausreichend gehärtet war und stehen blieb, der Resist unter der Stufe 9 (optische Dichte 1,33) aber durch den Entwickler gelöst und entfernt wurde.

Anschließend wurde die Auflösung beurteilt:

30 Die erfindungsgemäßen Muster B und D gaben das 50 µm-Balkenmuster vorzüglich wieder, bei den Mustern A und C waren die belichteten Balken zusammengewachsen, d. h. auch unter den schwarzen Linien hatte eine gewisse Lichtvernetzung und Photohärtung stattgefunden.

#### Patentansprüche

35 1. Photopolymerisierbares Gemisch, das als wesentliche Bestandteile

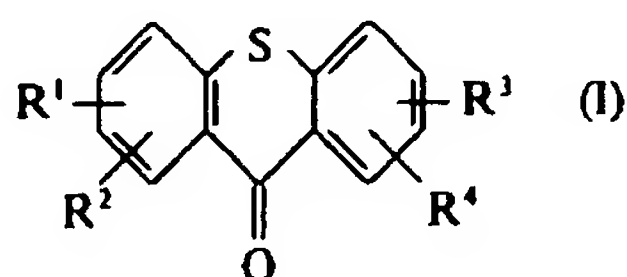
a) ein polymeres Bindemittel,

b) eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer endständigen ethylenischen Doppelbindung und

c) eine N-heterocyclische Verbindung als Photoinitiator

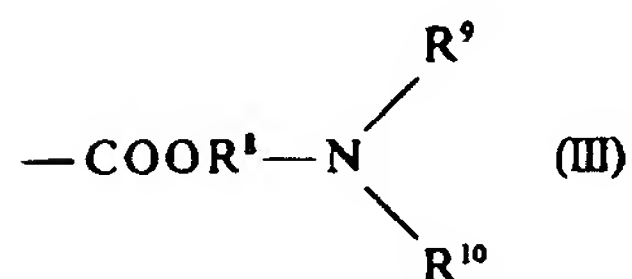
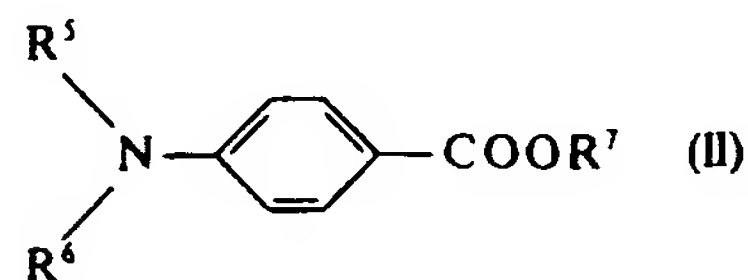
40 enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es als weitere Photoinitiator-Komponenten

d) ein Thioxanthonderivat der Formel I



50 und

e) eine Dialkylaminoverbindung einer der Formeln II oder III



65 enthält, worin

$R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  Wasserstoff- oder Halogenatome oder Alkyl-, Alkoxy-, Carboxyl-, Alkoxy-carbonyl- oder Aryloxycarbonylgruppen,

$R^5, R^6, R^9$  und  $R^{10}$  Alkylgruppen,

$R^7$  eine Alkyl- oder Alkoxyalkylgruppe und

$R^8$  eine Alkylengruppe

bedeuten.

2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die N-heterocyclische Verbindung eine Acridin-, Phenazin-, Chinoxalin- oder Chinolinverbindung ist.

3. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die N-heterocyclische Verbindung in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-% darin enthalten ist.

4. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es je 0,1 bis 4 Gew.-% an Verbindung (d) und Verbindung (e) enthält.

5. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 20 Gewichtsteile der Gesamtmenge an (d)+(e) je 1 Gewichtsteil N-heterocyclische Verbindung (c) enthält.

6. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis von (d) zu (e) 3 : 1 bis 1 : 3 beträgt.

7. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel wasserunlöslich und in wäßrig-alkalischen Lösungen löslich ist.

8. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 bis 90 Gew.-% Bindemittel und 10 bis 75 Gew.-% an polymerisierbaren Verbindungen enthält.

9. Photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und einer photopolymerisierbaren Schicht, die als wesentliche Bestandteile

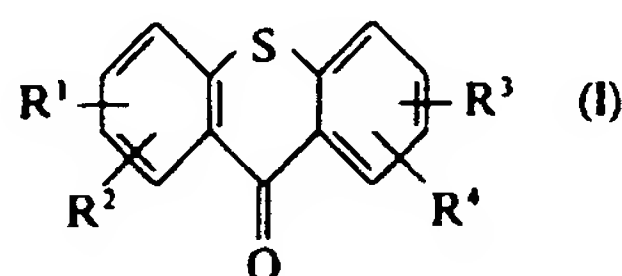
a) ein polymeres Bindemittel,

b) eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer endständigen ethylenischen Doppelbindung und

c) eine N-heterocyclische Verbindung als Photoinitiator

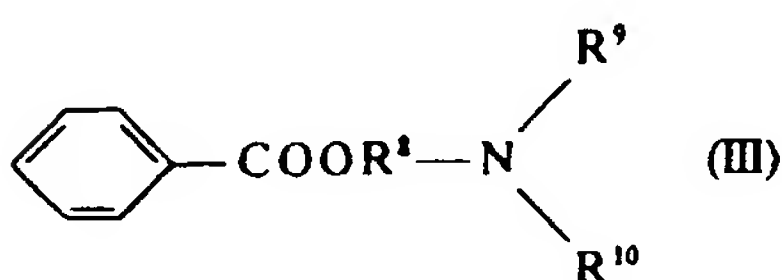
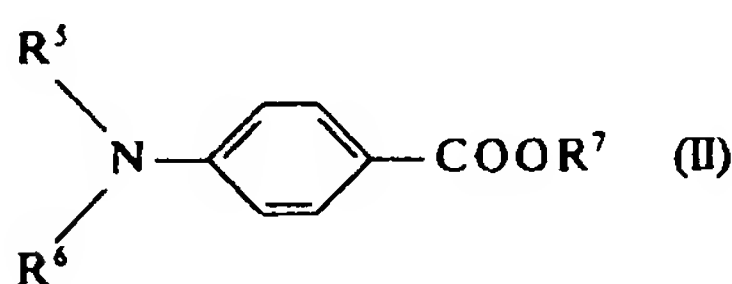
enthält, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weitere Photoinitiator-Komponenten

d) ein Thioxanthonderivat der Formel I



und

e) eine Dialkylaminoverbindung einer der Formeln II oder III



enthält, worin

$R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  Wasserstoff- oder Halogenatome oder Alkyl-, Alkoxy-, Carboxyl-, Alkoxy-carbonyl- oder Aryloxycarbonylgruppen,

$R^5, R^6, R^9$  und  $R^{10}$  Alkylgruppen,

$R^7$  eine Alkyl- oder Alkoxyalkylgruppe und

$R^8$  eine Alkylengruppe

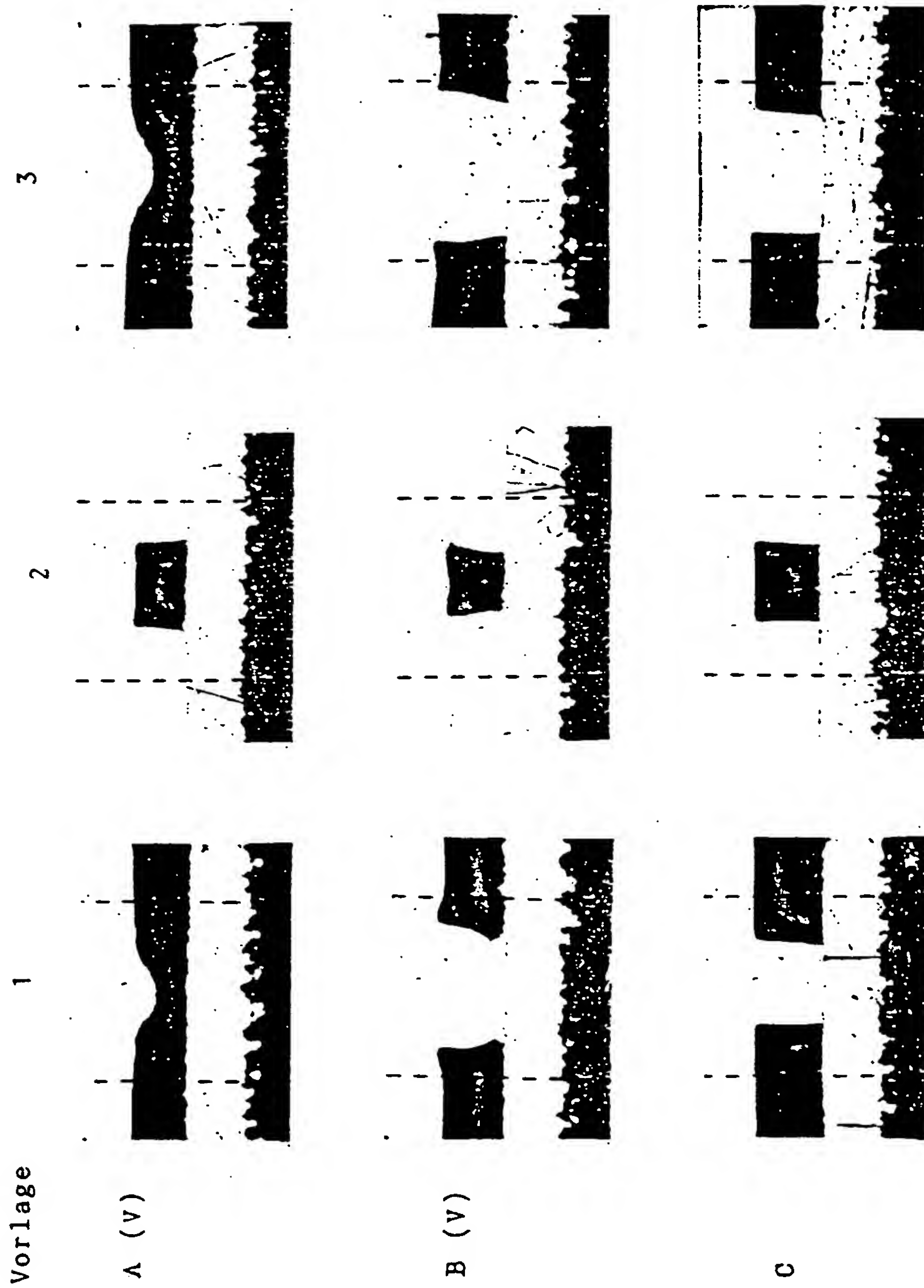
bedeuten.

10. Photopolymerisierbares Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtträger eine flexible transparente Kunststoffolie ist, die mit der photopolymerisierbaren Schicht abtrennbar verbunden ist und daß die Schicht auf der dem Schichtträger abgewandten Seite eine flexible Abdeckfolie trägt, deren Haftung an der photopolymerisierbaren Schicht geringer ist als die des Schichtträgers.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —

Figur 1



Figur 2

Vorlage

4

A (V)



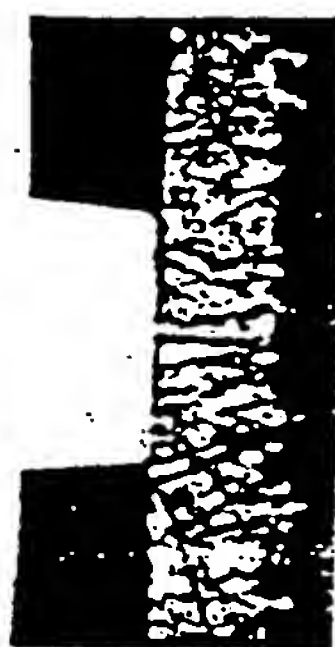
5



6



B (V)



C



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**